

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149928

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

H01M 4/64

H01M 10/40

(21)Application number : 10-314535

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 05.11.1998

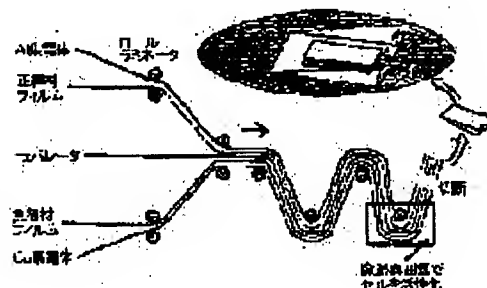
(72)Inventor : TAKAMORI MASAYUKI

## (54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress elongation of a positive electrode film and a negative electrode film generating when the positive electrode film and the negative electrode film are laminated on current collector foil (or a carrier film).

**SOLUTION:** This manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery contains a process in which a positive electrode film and a negative electrode film are laminated on a carrier material to which roughness work is applied. As the carrier material, positive and negative current collector foil or a plastic film is used. As the positive and negative current collectors, a material having a center line average height of  $0.05\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ , a glossiness at  $60^\circ$  of  $0.1\text{--}90\%$  is preferably used, or as the plastic film, a material having a center line average height of  $0.1\text{--}1.0\text{ }\mu\text{m}$ , a glossiness at  $60^\circ$  of  $0.5\text{--}140\%$  is preferably used. Surface roughness work is conducted by sandblast for example. As the negative current collector, use of electrolytic copper foil is preferable.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.07.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-149928

(P2000-149928A)

(43)公開日 平成12年5月30日(2000.5.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	A 5 H 0 1 4
4/64		4/64	A 5 H 0 1 7
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-314535

(22)出願日 平成10年11月5日(1998.11.5)

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 高森 雅之

岩手県一関市東台14-39日鉱マグネティクス株式会社内

(74)代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

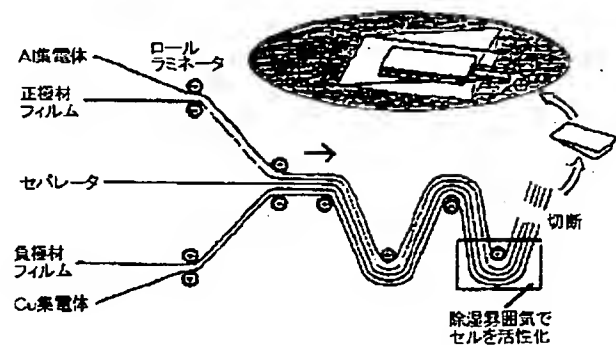
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 集電体箔（又はキャリアフィルム）に正、負極フィルムをラミネート加工する場合に生じる正、負極フィルム伸びを抑制すること。

【解決手段】 正極フィルムと、負極フィルムとをキャリア材上にラミネート加工することによる非水電解液二次電池の製造方法において、正極及び負極フィルムを粗面加工を施したキャリア材上に成膜する。キャリア材として、正極及び負極集電体箔若しくはプラスチックフィルムを用いる。正極及び負極集電体として中心線平均粗さが $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、 $60^\circ$  光沢度が $0.1\sim 90\%$ 、若しくはプラスチックフィルムとして中心線平均粗さが $0.01\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 、 $60^\circ$  光沢度が $0.5\sim 140\%$ の粗面を有するものを用いることが好ましい。粗面加工は例えばサンドブラストにより施される。負極集電体として電解銅箔を用いることが好ましい。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムの吸蔵・放出が可能な正極を構成する正極フィルムと、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極を構成する負極フィルムとをセパレータを介して積層した非水電解液二次電池の製造方法において、前記正極及び負極フィルムをキャリア材上にラミネート加工して成膜するに際して、前記正極及び負極フィルムを粗面を有するキャリア材上に成膜することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項2】 前記キャリア材として、正極及び負極集電体箔を用いることを特徴とする請求項1の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】 前記キャリア材として、プラスチックフィルムを用いることを特徴とする請求項1の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項4】 前記正極及び負極集電体箔として中心線平均粗さが $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$  (JIS B0601での評価法による)、 $60^\circ$  光沢度 ( $G_s 60^\circ$ ) が $0.1\sim 90\%$  (JIS Z8741での評価法による)、若しくはプラスチックフィルムとして中心線平均粗さが $0.01\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$  (JIS B0601での評価法による)、 $60^\circ$  光沢度 ( $G_s 60^\circ$ ) が $0.5\sim 140\%$  (JIS Z8741での評価法による)の粗面を有するものを用いることを特徴とする請求項2乃至3の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項5】 粗面がサンドブラスト加工により形成される請求項4の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項6】 負極集電体として電解銅箔を用いることを特徴とする請求項2の非水電解液二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池の製造方法に関するものであり、特には正極と負極フィルムとをセパレータを介してラミネート加工することにより非水電解液二次電池を製造するに際して、前記正極及び負極フィルムを粗面加工を施したキャリア材上に成膜することによりラミネート加工時の正極及び負極フィルムの伸びを抑制する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム2次電池の基本構成は、正極及び負極並びに両電極に介在せしめられる電解質を保持したセパレータである。このうち、正極及び負極は、活物質、導電材、結着材に必要に応じて可塑剤を分散媒に混合分散して成るスラリーを金属箔、金属メッシュ等の集電体に塗工したものを使用する。正極活物質としては遷移金属のリチウム酸化物が最適である。たとえば、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等が好ましい。また、負極活物質としてはリチウム

イオンを吸蔵・放出できる公知の物質であり、たとえばリチウムイオン吸蔵能を示す炭素材料が好ましい。炭素材料の中でもコークス系炭素、黒鉛系炭素がより好ましい。導電材としては電子伝導性の公知の物質であり、たとえば天然黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック等が好ましく、これらの混合物も使用できる。結着材としてはフッ素系樹脂が良好で、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ヘキサフロプロピレン (HFP) 等が好ましく、これらの共重合体も使用できる。分散媒としては、結着材が溶解可能な有機溶媒が適切で、たとえばアセトン、メチルエチルケトン (MEK)、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル、N-メチルピロリゾン (NMP) 等が好ましい。また、必要に応じて加える可塑剤は成膜後に電解液と置換可能な有機溶媒が適切で、フタル酸ジエステル類が好ましい。集電体にはステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅の箔、パンチングメタル、エキスパンドメタルが好ましく、表面処理を施した材料も使用できる。電解質は一般に溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される。溶媒としてはポリエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の有機溶媒が挙げられ、これらの一種又は二種以上を混合して使用するのが好ましい。リチウム塩としては、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  等が好ましい。

【0003】 2次電池製造工程は、例えば、図1に示すように、次の工程を含んでいる：

(a) アルミニウム集電体、正極材、セパレータ、負極材、銅集電体の各フィルムをそれぞれロール状に巻取って用意し、ロールラミネーターを使ってこれら層をラミネート加工し、正極、負極ラミネートフィルムを作製する工程。

(b) 除湿雰囲気中でセルを活性化する工程。

(c) 所望の形状に切断後、パッケージフィルムに入れて包装する工程。

この他、キャリアフィルムを追加的に使用し、ラミネート加工後それを剥し正極、負極ラミネートフィルムを作製する場合もある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ラミネート工程を詳述すると、図2に示すように、キャリア材である離型フィルム (PET)、正極フィルム及び集電体箔並びにキャリア材である離型フィルム (PET)、負極フィルム及び集電体箔の各3枚を約 $90\sim 150^\circ\text{C}$ の温度に加熱したロールラミネータ間に通し、ラミネート加工す

る。その後、離型フィルムを剥し、正極フィルムと集電体箔及び負極フィルムと集電体箔の各ラミネートフィルムが製造される。この際、正、負極フィルムは、ロールラミネータの絞り出し作用により、矢印■の方向への伸びが発生する。この結果、フィルム厚の変動や重量変動が多く発生する。このように、集電体箔（又はキャリアフィルムと集電体箔）に正、負極フィルムをロールラミネータを用いてラミネート加工する場合、正、負極フィルムはロールラミネータの加圧時に絞り出し作用により集電体箔（又はキャリアフィルムと集電体箔）上を滑り、その結果正、負極フィルムに伸びが生じる。この伸びにより、フィルム厚の変動や重量変動が多く発生する。

【0005】本発明の課題は、集電体箔（又はキャリアフィルム）に正、負極フィルムをロールラミネータを用いてラミネート加工する場合に生じる正、負極フィルム伸びを抑制する技術確立することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、正、負極フィルム用集電体箔（又はキャリアフィルム）の塗工面を、例えばサンドブラスト加工により、所定の範囲の面粗度を有するもの若しくは所定の範囲の面粗度に粗面加工したものを使用することにより、ロールラミネータを通過した際に生じる正、負極フィルムの伸びを抑制することができることを見いだした。

【0007】かくして、本発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極を構成する正極フィルムと、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極を構成する負極フィルムとをセパレータを介して積層した非水電解液二次電池の製造方法において、前記正極及び負極フィルムをキャリア材上にラミネート加工して成膜するに際して、前記正極及び負極フィルムを粗面を有するキャリア材上に成膜することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法を提供する。

【0008】前記キャリア材として、正極及び負極集電体箔若しくはプラスチックフィルムが用いられる。正極及び負極集電体箔若しくはプラスチックフィルムとして中心線平均粗さが $0.05\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ （JIS B0601での評価法による）、 $60^\circ$  光沢度（ $G_s 60^\circ$ ）が $0.1$ ～ $90\%$ （JIS Z8741での評価法による）、若しくはプラスチックフィルムとして中心線平均粗さが $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ （JIS B0601での評価法による）、 $60^\circ$  光沢度（ $G_s 60^\circ$ ）が $0.5$ ～ $140\%$ （JIS Z8741での評価法による）の粗面を有するものを用いることが好ましい。粗面加工は例えばサンドブラストにより施される。負極集電体として電解銅箔を用いることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】2次電池製造のアセンブリー工程は、キャリアフィルム上に正極、負極、及びセパ

ータ物質をそれぞれ塗工、乾燥し、個別に巻き取り、正極フィルム、負極フィルム及びセパレータフィルムを作製する成膜工程から始まる。これらフィルムは、すでに図2に示したように、キャリア材である離型フィルム（PET）、正極フィルム及び集電体箔並びにキャリア材である離型フィルム（PET）、負極フィルム及び集電体箔の各3枚を約 $90\sim 150^\circ\text{C}$ の温度に加熱したロールラミネータ間に通し、ラミネート加工される。その後、キャリア材である離型フィルムを剥し、正極フィルムと集電体箔及び負極フィルムと集電体箔の各ラミネートフィルムが製造される。

【0010】集電体箔（又はキャリアフィルムと集電体箔）に正、負極フィルムをロールラミネータを用いてラミネート加工する場合、正、負極フィルムはロールラミネータの加圧時に絞り出し作用により集電体箔（又はキャリアフィルムと集電体箔）上を滑り、その結果正、負極フィルムに伸びが生じる。この伸びにより、フィルム厚の変動や重量変動が多く発生する。本発明に従えば、キャリア材としての集電体箔若しくはプラスチックフィルム（例えば、PET）の粗面側に正、負極材をキャスト成膜することによって作製したフィルムをロールラミネータ間を通し、正、負極各ラミネートフィルムを作製する。これらがセパレータを間に挟んで更に合体される。粗面を有する又は粗面加工したキャリア材としての集電体箔若しくはプラスチックフィルムを用いることにより、アンカー効果が生じる。これにより、正、負極フィルムをロールラミネータ間に通した際の絞り出し作用によるフィルム伸びを回避することができる。

【0011】従来、キャリア材としては、代表的には、正極集電体としてのAl箔の場合JIS B0601での評価法による中心線平均粗さ $R_a: 0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ 、 $60^\circ$  光沢度（ $G_s 60^\circ$ ）： $100\sim 200\%$ 、負極集電体としてのCu箔の場合、同じく $R_a: 0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ 、 $60^\circ$  光沢度（ $G_s 60^\circ$ ）： $100\sim 200\%$ が使用され、またポリエステルフィルムの場合には $R_a: 0.001\sim 0.01\mu\text{m}$ 、 $60^\circ$  光沢度（ $G_s 60^\circ$ ）： $150\sim 200\%$ の平滑なものが使用されていた。そのため、キャリアフィルムとロールラミネータの加圧時に絞り出し作用により、正、負極フィルムがキャリア材上を滑り、その結果正、負極フィルムに伸びが生じたのであったが、本発明はキャリア材表面の粗化によりそうした滑りを排除したものである。

【0012】本発明においては、キャリア材としての正極及び負極集電体箔として、中心線平均粗さが $0.05\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ （JIS B0601での評価法による）、 $60^\circ$  光沢度（ $G_s 60^\circ$ ）が $0.1$ ～ $90\%$ （JIS Z8741での評価法による）、若しくはプラスチックフィルムとして中心線平均粗さが $0.01\mu$

m $\sim$ 1.0 $\mu$ m (JIS B0601での評価法による)、60°光沢度( $G_s 60^\circ$ )が0.5 $\sim$ 140% (JIS Z8741での評価法による)の粗面を有するものが用いられる。具体的には、正極集電体としてのAl箔の場合、 $R_a$ :0.05 $\sim$ 10 $\mu$ m、好ましくは0.1 $\sim$ 0.5 $\mu$ m、60°光沢度( $G_s 60^\circ$ ):0.1 $\sim$ 90%、好ましくは10 $\sim$ 20%そして負極集電体としてのCu箔の場合、同じく、 $R_a$ :0.05(超) $\sim$ 10 $\mu$ m、好ましくは0.1 $\sim$ 0.5 $\mu$ m、60°光沢度( $G_s 60^\circ$ ):0.1 $\sim$ 90%、好ましくは10 $\sim$ 20%のものが使用され、またポリエステルフィルムの場合には $R_a$ :0.01 $\sim$ 1.0 $\mu$ m、好ましくは0.05 $\sim$ 0.4 $\mu$ m、60°光沢度( $G_s 60^\circ$ ):0.5 $\sim$ 140%、好ましくは20 $\sim$ 30%のものが使用される。 $R_a$ 及び60°光沢度( $G_s 60^\circ$ )が下限未満では、ラミネートロール直前で正、負極フィルムがキャリア材から剥離しやすく滑ることから絞り出し防止効果が得られない。 $R_a$ 及び60°光沢度( $G_s 60^\circ$ )が上限を超えると、正、負極フィルムがキャリア材からの剥離が不可能になり好ましくない。

【0013】粗面化は、代表的にはサンドブラスト加工により行われるが、その他の機械的もしくは化学的粗化法をも使用することができる。サンドブラスト加工は、例えば、100 $\mu$ m程度のシリカ粉、アルミナ粉、ジルコニア粉のようなセラミック粉を吹き付けることにより実施される。Cu箔の場合、電解法により得られた銅箔のマット面側は電着した銅の粒子により本発明目的に良好な粗化範囲を持つものとしてでき、それをそのまま使用することができる。Al箔の場合には、追加的な粗化処理をすることが好ましい。

【0014】本発明の効果は、PET以外のプラスチックフィルム、例えばポリエステル、ポリエチレン、塩ビ、ポリイミド等のプラスチックフィルムにおいても認められる。つまり、キャリアフィルム表面を粗化し、微視的に、適度のアンカー効果を持たせることができる素材であれば同様の効果が生じる。

#### 【0015】

【実施例】(例1)電解法により製造された20 $\mu$ m厚さの銅箔のマット面(中心線平均粗さ $R_a$ :0.3 $\mu$ m、60°光沢度:2%)を塗工面とし、56重量%活物質(グラファイト)、16重量%結着剤、3重量%カーボン及び25重量%可塑剤からなる負極スラリーフィルムを塗工した。このフィルムを粗面加工を施していないキャリア材としての離型フィルム(PET)と共に約100℃に加熱したラミネートローラ間に通し(圧下率:-42.4%)、ラミネート加工した後、離型フィルムを剥し、負極ラミネートフィルムを作製した。この時のラミネートローラ圧下率と負極フィルム伸び率の関係を従来技術と比較して図3に示す。尚、負極フィルムの伸び率は、次式により算出した:(ラミネート後のフ

ィルム長さ-ラミネート前のフィルム長さ)/ラミネート前のフィルム長さ $\times 100$ (%)

図3からわかるように、本発明に従い作製した負極ラミネートフィルムの負極フィルムの伸び率は0.6%となり、従来技術(圧延銅箔、中心線平均粗さ $R_a$ :0.03 $\mu$ m、60°光沢度:150%)の11.9%と比較すると顕著な負極フィルム伸び抑制効果が得られた。

【0016】(例2)アルミニウム箔の片面にサンドブラスト加工により粗面(中心線平均粗さ $R_a$ :0.28 $\mu$ m、60°光沢度:6%)を形成した。粗面加工した面を塗工面として、56重量%活物質( $LiMnO_4$ )、15重量%結着剤、6重量%カーボン及び23重量%DBP組成の正極スラリーフィルムを塗工・成膜した。このフィルムを粗面加工を施していないキャリア材としての離型フィルム(PET)と共に約100℃に加熱したラミネートローラ間に通し(圧下率:-42.4%)、ラミネート加工した後、離型フィルムを剥し、正極ラミネートフィルムを作製した。本発明に従い作製した正極ラミネートフィルムの正極フィルムの伸び率は0.6%となり、従来技術(粗面加工を施していないアルミニウム箔、中心線平均粗さ $R_a$ :0.04 $\mu$ m、60°光沢度:200%)の11.9%と比較すると顕著な正極フィルム伸び抑制効果が得られた。

【0017】(例3)サンドブラスト加工により粗面化した後の中心線平均粗さ $R_a$ :0.11 $\mu$ m、60°光沢度:8.8%のPETフィルムを成膜工程のキャリアフィルムとして用い、次の組成の正極スラリーフィルムを塗工した:56重量%活物質( $LiMnO_4$ )、15重量%結着剤、6重量%カーボン及び23重量%可塑剤。このフィルムを粗面加工を施していない集電体箔(20mm厚の圧延アルミニウム箔)と共に約100℃に加熱したラミネートローラ間に通し(圧下率:-42.4%)、ラミネート加工した後、PETフィルムを剥し、正極ラミネートフィルムを作製した。本発明に従い作製した正極ラミネートフィルムの正極フィルムの伸び率は0.7%となり、従来技術(粗面加工を施していないPETフィルム、中心線平均粗さ $R_a$ :0.003 $\mu$ m、60°光沢度:180%)と比較して顕著な正極フィルム伸び抑制効果が得られた。

#### 【0018】

【発明の効果】集電体箔(又はキャリアフィルム)に正、負極フィルムをロールラミネータを用いてラミネート加工する場合に生じる正、負極フィルム伸びを抑制する技術を確立した。

#### 【図面の簡単な説明】

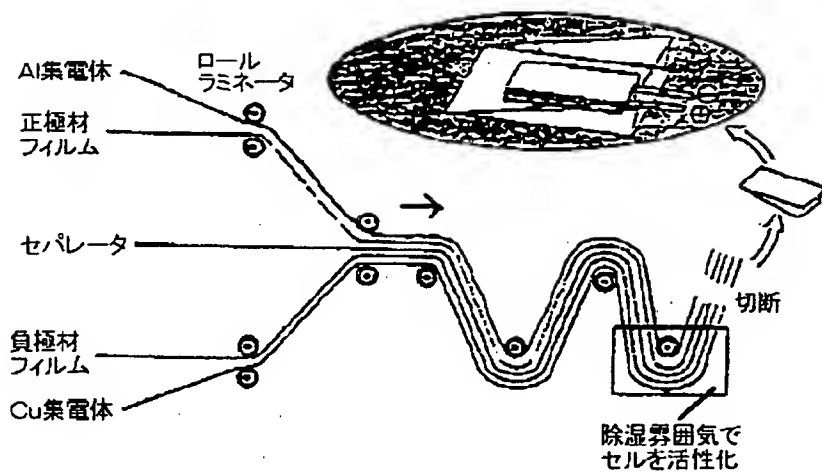
【図1】非水電解液2次電池製造工程の説明図である。

【図2】正、負極フィルムにおいてロールラミネータの絞り出し作用により矢印■の方向への伸びが発生する状況を示す説明図である。

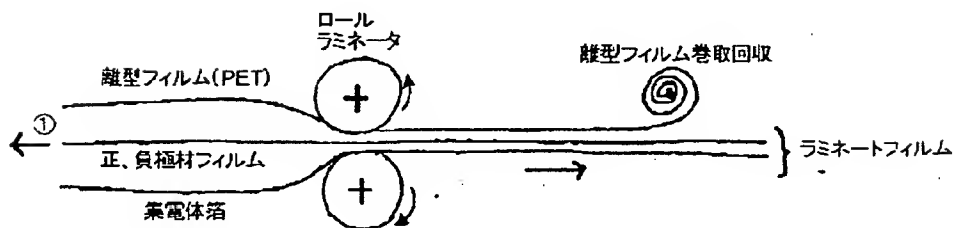
【図3】実施例1と関連してラミネートローラ圧下率と

負極フィルム伸び率の関係を従来技術と比較して示すグラフである。

【図1】

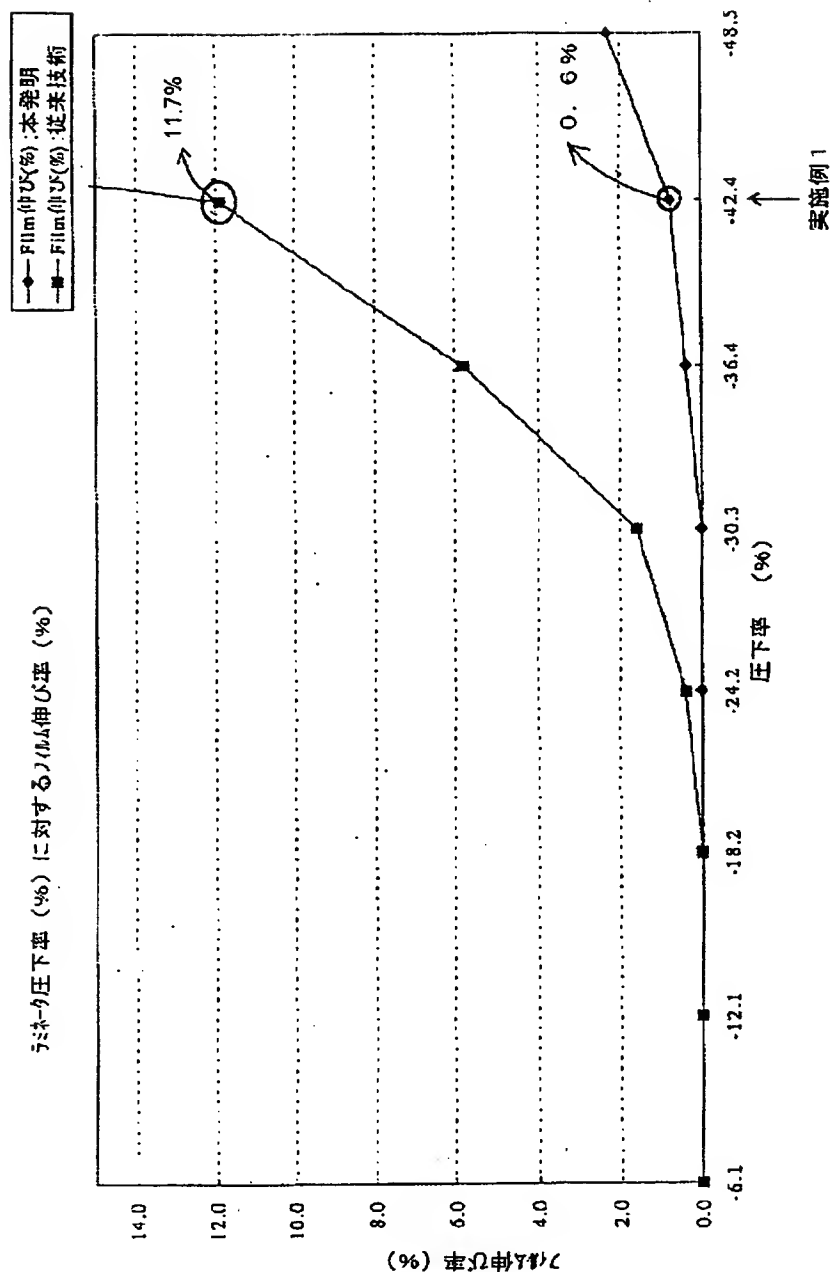


【図2】





【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年8月3日(1999. 8. 3)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0008】前記キャリア材として、正極及び負極集電体箔若しくはプラスチックフィルムが用いられる。正極及び負極集電体箔として中心線平均粗さが0.05 $\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ m(JIS B0601での評価法によ

る)、60°光沢度(Gs60°)が0.1 $\sim$ 90%(JIS Z8741での評価法による)、若しくはプラスチックフィルムとして中心線平均粗さが0.01 $\mu$ m $\sim$ 1.0 $\mu$ m(JIS B0601での評価法による)、60°光沢度(Gs60°)が0.5 $\sim$ 140%(JIS Z8741での評価法による)の粗面を有するものを用いることが好ましい。粗面加工は例えばサンドブラストにより施される。負極集電体として電解銅箔を用いることが好ましい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA04 AA06 BB00 BB08 CC01  
CC04 EE01 EE05 HH00 HH01  
5H017 AA03 AS01 BB00 BB08 BB14  
CC01 DD01 EE01 EE07 HH00  
HH03  
5H029 AJ11 AJ14 AK03 AL06 AM01  
BJ04 CJ25 CJ28 EJ12 HJ00  
HJ03